

Passivierung von Eisen

Matthias Ducci, Silke Ubben und Marco Oetken /ChemKon / 5.Jhrg. 1998 / Nr.4

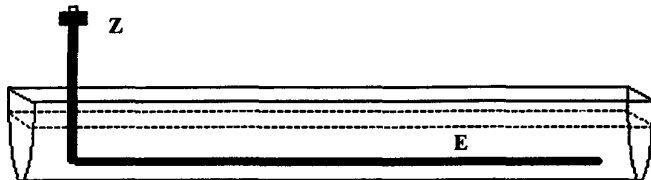
Versuch: Simulation der Erregungsleitung am marklosen Axon

Geräte und Chemikalien: Kunststoff- oder Glaswanne (Länge ca. 30 cm),
Schmirgelpapier, Pipette, Meßzylinder, Eisenstab (Länge: 45 cm; d = 3,2 mm;
Reinheitsgrad: 98 %

Bezugsquelle: Goodfellow, 61213 Bad Nauheim, Tel.:0 800 1000 579

Best-Nr. Fe007920/6, Zinkelektrode, dest. Wasser, Wasserstoffperoxid 33 %ig,
1-molare Schwefelsäure

Versuchsdurchführung: Abb. 2 zeigt die entsprechende Versuchsanordnung.



Z: Zinkelektrode E: Eisenstab in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Abb. 2: Versuchsaufbau zur Simulation der Erregungsleitung am blanken Nerv

Als Elektrolyt dient schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung, die aus **97,5 ml** dest. Wasser, **27,5 ml** der Schwefelsäure und **34,5 ml** der Wasserstoffperoxid-Lösung zusammengesetzt ist. Die Kunststoffwanne wird mit der hergestellten Lösung gefüllt und der gut geschmirgelte Eisenstab vorsichtig hineingelegt. Nun berührt man ihn an einem Ende kurzzeitig (etwa 1/2 s) mit der stabförmigen Zinkelektrode.

Beobachtung: Zunächst ist am Eisenstab trotz des sauren Mediums keine Wasserstoffentwicklung festzustellen. Der Kontakt mit der Zinkelektrode führt jedoch zu einer Gasentwicklung am Eisen, die sich – ausgehend vom Kontaktpunkt - wellenartig über die gesamte Oberfläche ausbreitet. Dieser Aktivierungswelle läuft eine Passivierungswelle direkt hinterher. Falls beim ersten Versuchsdurchgang die Potentialwelle nicht vollständig über den Eisenstab laufen sollte, empfiehlt es sich, den Eisenstab herauszunehmen und erneut abzuschmirgeln.

Hinweis: a Falls die Gasentwicklung am Eisenstab spontan einsetzt und nicht einschläft, ist die Passivierung zu schwach \approx etwas H_2O_2 -Lös. zufügen

b

Falls die Gasentwicklung nicht startet, fehlt etwas Säure.

Auswertung und Interpretation: Die anfangs ausbleibende Gasentwicklung deutet darauf hin, daß der Eisenstab sofort nach dem Eintauchen in den passiven Zustand überführt wird, d.h. er überzieht sich mit einer kompakten γ - Fe_2O_3 -Schicht.

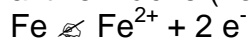
Berührt man den passiven Eisenstab mit der Zinkelektrode, so werden Elektronen vom unedleren Zink auf das passivierte Eisen übertragen. Der Elektronenzufluß führt dazu, daß die Oxidschicht an der Kontaktstelle reduziert wird:



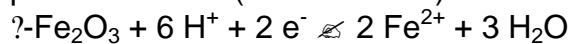
Durch die lokale Auflösung der Eisenoxidschicht steht das zuerst von der

Deckschicht geschützte Eisen in diesem Bereich nun in *direktem* Kontakt mit dem Elektrolyten (s. Abb. 3, Bereich A₁). Auf der Metalloberfläche ist demnach ein Lokalelement entstanden, das nun die wellenartige Aktivierungsausbreitung bewirkt: Ist nämlich ein Teil der Oberfläche aktiviert, so wird aufgrund geringer Potentialdifferenzen der angrenzende passive Bereich (Abb. 3, Bereich B₁) von Lokalströmen durchflossen, deren reduzierende Wirkung die Passivität an dieser Stelle aufhebt:

aktive Fläche (Lokalanode):



passive Fläche (Lokalkathode):



Durch die Freilegung des elementaren Eisens unter der Oxidschicht wird die zunächst als Lokalkathode wirkende passive Fläche (Abb. 3, Bereich B₁) nach eingetretener Aktivierung zur Lokalanode (Bereich B₂) erneuter Lokalströme für die noch passive Umgebung (Bereich C) wieder aktiviert.

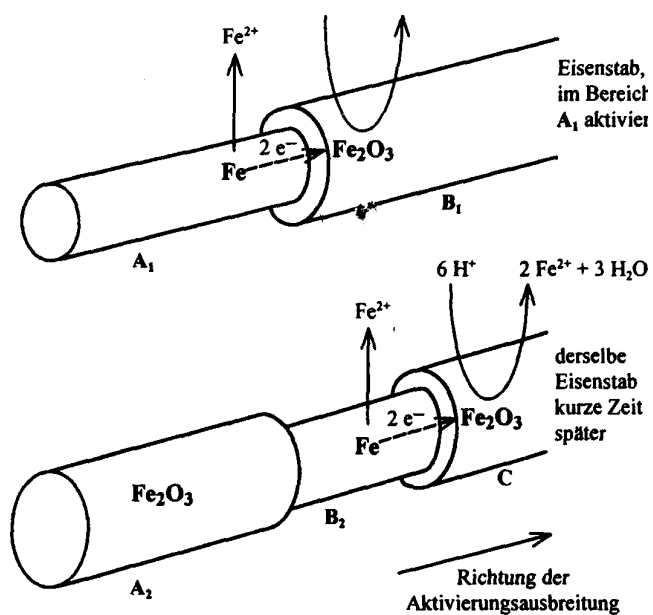


Abb. 3: Fortpflanzung der Aktivitätszone durch auftretende Lokalströme zwischen aktiven und passiven Bereichen auf dem Eisen

Die jeweils aktive Zone kann anhand von aufsteigenden Gasbläschen durch den Zerfall des Wasserstoffperoxids optisch gut verfolgt werden.

Die aktivierten Zonen werden umgehend durch die oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids repassiviert (Abb. 3, Bereich A₂). Man hat analog dem kontinuierlichem Fortpflanzungsmechanismus der Erregungsleitung am Nerv eine gleichbleibende Fortbewegung einer Aktivitätszone auf der Metalloberfläche vorliegen, die nach einem verwandten Mechanismus verläuft: In beiden Fällen bewirken lokale Stromkreise eine Aktivierung bzw. Erregung benachbarter Bereiche.

Der gerichtete Verlauf der Aktivierungsausbreitung wird durch die besonderen Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten an der Phasengrenze zum frisch passivierten Eisen (Abb. 3, Bereich A₂) gewährleistet: Die der Passivierung

vorausgehende Potentialerhöhung des aktiven Eisens durch die Reduktion des Wasserstoffperoxids verursacht eine Verarmung an Oxonium-Ionen in unmittelbarer Nähe der Eisenoberfläche, so daß nach eingetretener Passivierung Lokalströme am Ende der Welle (zwischen Bereich A_2 und B_2 in Abb. 3) aufgrund zu geringer Oxonium-Ionenkonzentration keine Auflösung der Oxidschicht bewirken können. Hierbei handelt es sich also um das Analogon zur Refraktärzeit am Nerv.